This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.



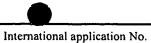
PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference F 3543 PT	FOR FURTHER ACTION	SeeNotificat Examination	n Report (Form PCT/IPEA/416)			
International application No.	International filing date (day) 26 April 1999 (26)		Priority date (day/month/year) 01 May 1998 (01.05.98)			
PCT/JP99/02240 26 April 1999 (26.04.99) 01 May 1998 (01.03.98) International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC						
C13K 13/00, C07H 3/02						
Applicant S.	ANWA KOSAN KABUS	HIKI KAIS	HA			
This international preliminary examand is transmitted to the applicant and the	nination report has been prepar according to Article 36.	ed by this Inter	national Preliminary Examining Authority			
2. This REPORT consists of a total o	f sheets, inclu	ding this cover	sheet.			
heen amended and are the b	nanied by ANNEXES, i.e., she passis for this report and/or sheet of the Administrative Instruction	s containing re	ription, claims and/or drawings which have ectifications made before this Authority (see PCT).			
These annexes consist of a	total of 3 sheets	•				
3. This report contains indications re	lating to the following items:					
I Basis of the report	:		÷			
II Priority						
***		elty, inventive :	step and industrial applicability			
IV Lack of unity of in		1	inversive etch or industrial applicability			
V Reasoned stateme citations and expl	ent under Article 35(2) with reg anations supporting such staten	ard to noverty,	inventive step or industrial applicability;			
VI Certain document	s cited					
V-11 L	the international application					
VIII Certain observations on the international application						
		·····				
Date of submission of the demand	Dat	e of completion	of this report			
12 October 1999 (12	2.10.99)	3	1 July 2000 (31.07.2000)			
Name and mailing address of the IPEA/J	P Au	thorized officer				
Facsimile No.	Te	ephone No.				

Translation



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

PCT/JP99/02240

I.	Basis	of the re	port	
1.	With	regard to	the elements of the international application:*	•
		the inter	rnational application as originally filed	
	\boxtimes	the desc	rintion:	
			10416	, as originally filed
		pages .	3.3/1	, filed with the demand
		pages	, filed with the letter of	•
	<u> </u>	P-6-0	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
	\boxtimes	the clair		
		pages	2,3	
		pages	, as amended (together with any state	
		pages	1,4-8	
		pages	, filed with the letter of	
ŀ	\boxtimes	the drav	vings:	
	لاسكا	pages	1	, as originally filed
		pages .		, filed with the demand
		pages	, filed with the letter of	•
	<u></u> □ '	the seque	nce listing part of the description:	
		pages		
		pages		, filed with the demand
		pages .	, filed with the letter of	
2.	the ir	nternation e element the lang the lang	guage of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)). guage of publication of the international application (under Rule 48.3(b)). guage of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination	which is:
3.	With prelim	minary ex contain	to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application was carried out on the basis of the sequence listing: ed in the international application in written form. gether with the international application in computer readable form.	ation, the international
	Ħ		ed subsequently to this Authority in written form.	
	H		ed subsequently to this Authority in computer readable form.	•
	H		atement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond	the disclosure in the
			ional application as filed has been furnished.	the disclosure in the
		The sta	tement that the information recorded in computer readable form is identical to the writte traished.	en sequence listing has
4.	\boxtimes	The am	endments have resulted in the cancellation of:	
			the description, pages	
			the claims, Nos	
				*
		י נ	the drawings, sheets/fig	
5.			ort has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**	e been considered to go
*	in th	acement s is report 70.17).	heets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Ar as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain an	rticle 14 are referred to nendments (Rule 70.16
**		•	ent sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this re	port.
	, 1			•

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

Internional application No.
PCT/JP 99/02240

NO

V.	Reasoned statement under Article 3 citations and explanations supporting		ovelty, inventive step or industrial appl	licability;
l.	Statement			
	Novelty (N)	Claims	1-8	YES
		Claims		NO
	Inventive step (IS)	Claims	1-8	YES
		Claims		NO
	Industrial applicability (IA)	Claims	1-8	YES

Claims

2. Citations and explanations

Claim 1

Documents 1-3 cited in the international search report (JP, 1-312997, A (18.12.89), JP, 59-159791, A (10.09.84) and JP, 58-39695, A (08.03.83)) do not disclose or suggest the feature of the invention as described in Claim 1, wherein in producing L-arabinose selectively from vegetable fibres the vegetable fibres are subjected to acid hydrolysis under weakly acid conditions with an acid concentration of $0.01-0.5~\rm N_\odot$

Moreover, a new and surprising advantageous effect which could not be predicted from Documents 1-3 is claimed from using the above feature in the invention disclosed in Claim 1, which is thus novel and involves an inventive step.

Claims 2-8

Claims 2-8, which refer back to Claim 1, are also novel and involve an inventive step.

61

特許協力条約

REC'D 11 AUG 2000
WIPO PCT

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条) [PCT36条及びPCT規則70]

出願人又は代理人 の書類記号 F3543PT	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。							
国際出願番号 PCT/JP99/02240	国際出願日 (日.月.年) 26.04.99	優先日 (日.月.年) 01.05.98						
国際特許分類 (IPC) Int. Cl ⁷	國際特許分類 (IPC) Int. Cl ⁷ C13K13/00, C07H3/02							
出願人 (氏名又は名称) 三和興産株式会社	·							
1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条 (PCT36条) の規定に従い送付する。 2. この国際予備審査報告には、ごの表紙を含めて全部で 3 ページからなる。 区 この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。 (PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照) この附属書類は、全部で 3 ページである。 3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。 I 区 国際予備審査報告は、次の内容を含む。 I 区 国際予備審査報告の基礎 □ 係先権 □ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成 □ 祭明の単一性の欠如 V 区 PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明 ある種の引用文献 VI 国際出願の不備								
Ⅷ □ 国際出願に対する意見								
		(fa-b) 1 D						

国際予備審査の請求書を受理した日 12.10.99	国際予備審査報告を作成した日 31.07.00
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP)	特許庁審査官 (権限のある職員) 4 N 8 1 1 4
郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	章 章 章 章 章 章 章 章 章 章 章 章 章 章 章 章 章 章 章

I.	国際予備審査報	最告の基礎						
ŗ	. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。 PCT規則70.16,70.17)							
	出願時の国際	禁出願書類						
X	明細書 明細書 明細書	第 3, 3/1 ~~~	•	出願時に提出されたもの 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの 付の書簡と共に提出されたもの				
X	請求の範囲 請求の範囲 請求の範囲 請求の範囲			出願時に提出されたもの PCT19条の規定に基づき補正されたもの 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの 付の書簡と共に提出されたもの				
X	図面 図面 図面	第 ペ		提出されたもの 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの 付の書簡と共に提出されたもの				
	明細書の配列	列表の部分 第 ペ	•	出願時に提出されたもの 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの 付の書簡と共に提出されたもの				
-	上記の書類は、 国際調査 PCT予 国際出願に この国際出願に この国際の国国際に 出願後に	出願に含まれる書面による配列表 出願と共に提出されたフレキシブ 、この国際予備審査(または調査	語である i.1(b)にいう i则55.2また i列を含んでお i、ルディスク i、 機関に提	。 翻訳文の言語 は55.3にいう翻訳文の言語 り、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。 こよる配列表 出された書面による配列表				
	出願後に 書の提出 書面によ	提出した書面による配列表が出願 があった	時における	出されたフレキシブルディスクによる配列表 国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述 スクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述				
	補正により、 [*] 明細書 請求の範囲 図面	F記の書類が削除された。 第	:ージ i ページ	· /図				
5.	れるので、		て作成した。	出願時における開示の範囲を越えてされたものと認めら(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上に添付する。)				

国際予備審査報告

国際出願番号 PCT/JP99/02240

7. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能 文献及び説明. 見解	性についての法第12条(PCT:	3 5条(2)) に定める見解、それを裏付ける
新規性(N)	請求の範囲 <u>1-8</u> 請求の範囲	
進歩性(IS)	請求の範囲 <u>1-8</u> 請求の範囲	
産業上の利用可能性 (IA)	請求の範囲 <u>1-8</u> 請求の範囲	有 無
. 文献及び説明(PCT規則70.7)		
2.89)、JP,59-15 9695,A(08.03.6 物繊維からのL-アラビノース 規定の範囲の弱酸性下で酸加ス	5 9 7 9 1, A(1 0. 0 3 3))には、請求の範囲 スの選択的生成において、 ス分解を行わせる点につい 月においては、上記構成に	- 植物繊維を酸濃度0.01〜0.5 ^ては、記載も示唆もない。 _より、上記文献1〜3の記載
請求の範囲2-8について 上記請求の範囲1を引用す を有する。	ナる請求の範囲2-8の発	。 終明は、同様に新規性、進歩性

に低く、実用的ではないという欠点を有していた。

発明が解決しようとする課題

従って、従来の方法は植物繊維中のLーアラビノースを単糖類として純度良く、特異的に遊離生成させる目的では酵素法が有利であるが、欠点として収率が非常に低く、生産性の点で実用的ではない。一方、収率を重視すれば強酸での酸加水分解法が有利であるが、酸加水分解では特異性がなく、必要であるLーアラビノース以外に不要な単糖類まで加水分解されて遊離生成してくるために、結果的にLーアラビノースの純度が極端に低下してLーアラビノースの製造を困難にする欠点を有していた。

本発明は、かかる従来技術の欠点を解消するために創案されたものであり、その課題はLーアラビノースを構成糖の一部に含有する植物繊維から、Lーアラビノースを特異的に、高純度で、しかも効率よく高収率で、更に二次分解反応が生じ難い非常に温和な条件下で酸加水分解することによって、副産物から生理機能的に優れており、又食品として安全なLーアラビノースを製造するための方法を提供しようとするものである。

課題を解決するための手段

即ち、本発明は植物繊維を酸類と接触させ、酸の濃度が0.01規定~0.5 0規定の範囲である条件下で酸加水分解を行い、植物繊維に含まれるL-アラビ ノース成分を選択的に生成させることを特徴とするL-アラビノースの製造方法

である。

3/1

請求の範囲

- 1. (補正後)植物繊維を酸類と接触させ、酸の濃度が0.01規定~0.5 0規定の範囲である条件下で酸加水分解を行い、植物繊維に含まれるL-アラビ ノース成分を選択的に生成させることを特徴とするL-アラビノースの製造方法 。
- 2. 植物繊維として、構成糖の一部に少なくともL-Pラビノースを植物繊維乾物基準で10%以上含有する物を使用することを特徴とする請求の範囲1記載のL-Pラビノースの製造方法。
- 3. 植物繊維として、コーンスターチ製造時の副産物であるトウモロコシ粒外皮、トウモロコシ穂軸、小麦ふすま、大麦ふすま、えん麦ふすま、らい麦ふすま、米糠、脱脂米糠、てんさい繊維又はリンゴ繊維を使用することを特徴とする請求の範囲1記載のL-アラビノースの製造方法。
- 4. (補正後)植物繊維の固形分濃度が3% (w/w) $\sim 20%$ (w/w) の 範囲である条件下で酸加水分解を行うことを特徴とする請求の範囲 $1\sim 3$ のいずれか記載のL-Pラビノースの製造方法。
- 5. (補正後)温度が80 \mathbb{C} \sim 150 \mathbb{C} である条件下で酸加水分解を行うことを特徴とする請求の範囲 $1\sim4$ のいずれか記載のL- アラビノースの製造方法。
- 6. (補正後)酸加水分解溶液中に分解溶出される糖類の合計量が被分解物の 乾物基準で30%以上になり、酸加水分解された単糖類の合計量に占めるL-ア ラビノースの割合が50%以上になる条件下で酸加水分解を行うことを特徴とす る請求の範囲1~5のいずれか記載のL-アラビノースの製造方法。
- 7. (補正後)酸加水分解液からL-アラビノース高含有液、キシロオリゴ糖 又はガラクトオリゴ糖、及び不溶性残渣の区分に分割することを特徴とする請求 の範囲1~6のいずれか記載のL-アラビノースの製造方法。
- 8. (補正後)請求の範囲1~7のいずれか記載の製造方法で得られたL-アラビノース含有液を水素添加する工程を含むことを特徴とするL-アラビトール含有糖アルコール溶液の製造方法。
 - 9. (削除)



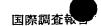
PCT

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条) [PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 F 3543 PT		報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 25を参照すること。
国際出願番号 PCT/JP99/02240	国際出願日 (日.月.年) 26.04.99	優先日 (日.月.年) 01.05.98
出願人 (氏名又は名称) 三和興産株式会社		
国際調査機関が作成したこの国際調査 この写しは国際事務局にも送付される		8条)の規定に従い出願人に送付する。
この国際調査報告は、全部で 3	ページである。	
□ この調査報告に引用された先行	支術文献の写しも添付されている。 	
<u></u>	くほか、この国際出願がされたものに れた国際出願の翻訳文に基づき国際	
b. この国際出願は、ヌクレオチ この国際出願に含まれる書		の配列表に基づき国際調査を行った。
□ この国際出願と共に提出さ	れたフレキシブルディスクによる配	列表
出願後に、この国際調査機	関に提出された書面による配列表	
	関に提出されたフレキシブルディス	カにトス配列書
l = :	•	の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述
	た配列とフレキシブルディスクによ	る配列表に記録した配列が同一である旨の陳述
2. 請求の範囲の一部の調査	ができない(第I欄参照)。	
3. 発明の単一性が欠如してい	いる(第Ⅱ欄参照)。	
4. 発明の名称は 🗵 出	頭人が提出したものを承認する。	
_ 次	こ示すように国際調査機関が作成した	- .
5. 要約は 🗓 出	頭人が提出したものを承認する。	
国		見則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこ いできる。
6. 要約書とともに公表される図は 第図とする。		区 なし
. 🗀 жі	願人は図を示さなかった。	·
□ 本	図は発明の特徴を一層よく表している	5.

THIS PAGE COPTO



Α.	発明	の属す	する分	野の分類	(国際特許分類	(IPC)	•
Int	് 16	C 1	3 K 1	3/00	C07H3/	0.2	

調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int.Cl° C13K13/00, C07H3/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C.	関連す	<u>ට</u>	<u>ح</u>	影め	<u>りる</u>	<u>につ</u>	义队	
리田:	マ献の	Г						

C. 関連すぐ	5と認められる乂飫	
引用文献の		関連する
カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
Y	JP, 1-312997, A (ユーオービー インコーポレイ テッド) 18. 12月. 1989 (18. 12. 89) 特許請求の	1 - 3, 5 - 9
	節囲&US, 4752579, A&EP, 344371, A1	
Y	JP, 59-159791, A (ユニオン・カーバイド・コーポレーション) 10.9月.1984 (10.09.84) 特許請求の範囲第8,9項&US,4516566, A&US,4591388, A&EP,115088, A1	1-3, 5-9
: .		
		•

X C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

- * 引用文献のカテゴリー
- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する 文献(理由を付す)
- 「O」ロ頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって て出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理 論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに よって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05.08.99

国際調査報告の発送日

10.08.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP) 郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員) 塚中哲雄



7731

電話番号 03-3581-1101 内線 3488

国際調査報	

C(続き).	関連すると認められる文献	
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y		1-3,
	JP, 58-39695, A (財団法人野口研究所) 8. 3月. 1983 (08. 03. 83) 特許請求の範囲、第1頁右下欄 第10-14行 (ファミリーなし)	5 – 9
A	JP, 9-299093, A (北海道糖業株式会社) 25. 11月 1997 (25. 11. 97), 特許請求の範囲 (ファミリー なし)	1 — 9
		,
		·

rodient for

decomposition with an acid and have carried out an intensive study on an acidic hydrolysis method for liberation and production of L-arabinose in a specific manner in high yield and purity from vegetable fiber containing L-arabinose as a part of the constituting saccharides where the commonly-used previous extraction of hemicellulose such as arabinan and arabinoxylan with an alkali is eliminated. As a result, they have found that, when conditions for acidic hydrolysis and stage of completion of the acidic hydrolysis are specified, the problems can be solved whereupon the present invention has been achieved.

Thus, the present invention relates to a process for the manufacture of a functionally useful L-arabinose, characterized in that, vegetable fiber is contacted with an acid and an acidic hydrolysis is carried out under such a condition that L-arabinose contained in the vegetable fiber is selectively produced.

In a preferred embodiment of the present invention, the vegetable fiber contains 10% or more of at least L-arabinose as a part of the constituting saccharides on the basis of the dried vegetable fiber. Specific examples are by-products in the manufacture of corn starch such as envelopes of corn grains and axis of ear of corn and also wheat bran, barley bran, oat bran, rye bran, rice bran, defatted rice bran, sugar beet fiber

WHAT IS CLAIMED IS:

- 1. A process for the manufacture of L-arabinose, characterized in that, vegetable fiber is contacted with an acid and an acidic hydrolysis is carried out under such a condition that L-arabinose contained in the vegetable fiber is selectively produced.
- 2. The process for the manufacture of L-arabinose according to Claim 1, characterized in using the vegetable fiber which contains 10% or more of at least L-arabinose as a part of the constituting saccharides on the basis of the dried vegetable fiber.
- 3. The process for the manufacture of L-arabinose according to Claim 1, characterized in using the vegetable fiber that are by-products in the manufacture of corn starch such as envelopes of corn grains and axis of ear of corn and also wheat bran, barley bran, oat bran, rye bran, rice bran, defatted rice bran, sugar beet fiber and apple fiber.
- 4. The process for the manufacture of L-arabinose according to any of Claims $1\sim3$, characterized in carrying out the acidic hydrolysis under such condition that the concentration of the acid is an extent of 0.01N to 0.50N.
- 5. The process for the manufacture of L-arabinose according to any of Claims 1~4, characterized in carrying out

the acidic hydrolysis under such condition that the solid concentration of the vegetable fiber is an extent of 3% (w/w) to 20% (w/w).

- 6. The process for the manufacture of L-arabinose according to any of Claims $1\sim5$, characterized in carrying out the acidic hydrolysis under such condition that the temperature is 80°C to 150°C .
- 7. The process for the manufacture of L-arabinose according to any of Claims 1~6, characterized in carrying out the acidic hydrolysis under such conditions that the total amount of the saccharides decomposed and eluted during the acidic hydrolysis is 30% or more on the basis of the dry substance to be hydrolyzed and that the rate of L-arabinose in the total amount of the acid-hydrolyzed monosaccharides is 50% or more.
- 8. The process for the manufacture of L-arabinose according to any of Claims 1~7, characterized in dividing the acid-hydrolyzed solution into the sections of a solution containing high amount of L-arabinose, xylooligosaccharide or galactooligosaccharide and insoluble residue.
- 9. A process for the manufacture of a sugar alcohol solution containing L-arabitol, characterized in comprising a stop of hydrogenating the solution containing L-arabinose obtained in the manufacturing process according to any of Claims 1~8.

特許協力条約に基づく

雁

韭

国際出願電學	1977元龍之人組織。 	
国 除 压 明 百		
(受付削)		
山崩人又は代理人の背煩記号 (布望する場合、最大 1 2字)	F 3543 PT	
	1	

出願人は、この態際出願が特許協力条	(受付印)		
約に従って処理されることを削求する。	山原人又は代理人の背質記号 (希望する場合、緑大 1 2 字) F 3543 PT		
到了1 相關 多色明 02 名 事。		<i>F</i> .	
 酸加水分解法によるL-アラビノース	の製造方法	受領印	
第 日 相			
氏名(名称)及びあて名:(姓・名の斯に記載:佐人は公式の完全な名称を記載。	; あて名は郵便番号及び国名も記載)	この欄に記載した者は、 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	
	·	心話番号 :	
三 和 興 産 株 式 会 社		07442-2-5531	
Sanwa Kosan Kabushiki Kaisha	ファクシミリ番号:		
〒634-0834 日本国奈良県橿原市雲梯町1番地		2) > 2 < 2 mi a .	
l, Unate-cho, Kashihara-shi,		4.2.4.4.4.4.4.4.4.4.4.4.4.4.4.4.4.4.4.4	
Nara 634-0834 Japan		加入市信告号:	
回前 (四名): 日本国 JAPAN	(LE所 (四名): 日本国	JAPAN	
この側に記載した者は、次のサベイの間定回 ・ 米国をN	ネくすべての指定国 米国のみ	道記捌に記載した指定国	
開定間についての出版人である: 」 対象 III 相関 その 他の 出場版人 文 は 発明 皆			
氏名(名称)及びあて名: (姓・名の斯に記載: 佐人は公式の完全な名称を記載。	; あて名は郵便番号及び国名も記載)	この間に記載した者は 次に該当する:	
檜 作 進 HIZUKURI Susumu		山紅人のみである。	
〒892-0811 日本国鹿児島県鹿児島市玉里団地二	☑ 山願人及び発明者である。		
28-6, Tamazato Danchi 2-chome, K Kagoshima 892-0811 Japan	agoshima-shi,	発明者のみである。 <i>(ここにレ引を付したとき</i> は、以下に記入しないこと)	
^{國新(國北)} : 日本国 JAPAN	(l:所 (四名): 日本国	JAPAN	
この欄に記載した者は、次の 指定国についての出騒人である: すべての指定国 米回を降	余くすべての指定国	連記側に記載した指定国	
✓ その他の山新人又は発明者が紀葉に記載されている。			
第1V欄 代理人又は共通の代表者、通知の	つあて名		
次に記載された者は、国際機関において山貊人のために行動する:	✓ 代型人	非通の代扱者	
氏名(名称)及びあて名: (姓・名の新に記載: 法人は公式の完全な名称を記載	: あて名は郵便番号及び国名も記載)	推断带号:	
5969 弁理士 安 達 光 雄 AC	DATI Mituo	06-6441-1816	
6890 弁理士 安 達 智 AC	DATI Satosi		
10381 弁理士 風 早 信 昭 KA	ZAHAYA Nobuaki	ファクシミリ番号:	
〒550-0001 日本国大阪府大阪市西区土佐堀1	丁目6番20号	06-6444-6125	
新栄ビル 6階	,	加入社信借号:	
Shin-Ei Building 6th Fl., 6-20, Nishi-ku, Osaka-shi, Osaka 550-			
通知のためのあて名:代理人又は共通の代表者が遺任されておらず、上記!	~ 作内に特に通知が送付されるあて名を記載して	いる場合は、レ印を付す	

		2			and the second s
第111棚の続き その	の他の国際人文は	よって 砂川 温			
	この記葉を使用しなり	いときは、このん	川浜を灯ばに含めなり	いこと。	
氏名 (名称) 及びあて名: (姓・名の	この間に記載した者は、 次に該当する:				
安 部 淳 一	山原人のみである。				
〒891-0145 日本国鹿	山脳人及び死明者である。				
24-22, Kinkod					
Kagoshima 891	型 ・				
<u> </u>	JAPAN		住所(图名):	日本国	JAPAN
この機に記載した者は、次の 指定側についての出類人である:	すべての指定国		くすべての指定国	✓ 米国のみ	追記機に記載した指定国
氏名 (名称) 及びあて名: (姓・名o	9新仁記載:佐人は公式の逆金	公名称圣祀报:。	ちて名は外便電号及び	F国名も記載)	この限に記載した者は、 次に該当する:
大 崎 繁 満	OHSAKI Shige	mitsu			山原人のみである。
〒634-0008 日本国奈	良県橿原市十市町1	1 4 0 - 3	3 6		☑ 出額人及び発明者である。
1140-36, Tooic Nara 634-0008	chi-cho, Kashi Japan	.hara-sh	ni,		型明者のみである。 (ここにレ用を付したとき は、以下に記入しないこと)
国籍 (四名): 日本国 この関に記載した者は、次の	JAPAN		住所(固名):	日本国	JAPAN
指定側についての川鎖人である:	一・すべての指定国		くすべての指定国	✓ 米国のみ	・ 値記測に記載した指定国
氏名(名称)及びあて名: (姓・名。	的期に記載;法人は公式の完全	公名称を記載:	あて名は斯便番 <i>号及</i> (学国名 6 记录)	この既に記載した者は、 次に該当する:
末 武 周 一	SUETAKE Sh				川脳人のみである。
〒635-0831 日本国奈	長 県北葛城郡広陵町	丁馬見北 3	丁目2-15		□ 出級人及び発明者である。
	kita 3-chome, gi-gun, Nara 6				・
四前(四名): 日本国	JAPAN		住所(四名):	日本国	JAPAN
この間に記載した者は、次の 指定側についての出類人である:	「すべての間定国	米国を除	くすべての指定国	✓ 米国のみ	追記順に記載した指定国
氏名 (名称) 及びあて名: (姓・名)	の順に記載;些人は公式の完全	な名称を記載:	あ <i>て名は郵便沿导及</i>	び国名も記載)	この側に記載した者は、 次に該当する:
柴 沼 清	SHIBANUMA Ki	yoshi			山脳人のみである。
〒634-0834 日本国奈良県橿原市雲梯町594					山嶺人及び発明者である。
594, Unate-c	ho, Kashihara-	-shi,		•	
Nara 634-083	4 Japan	•			型別者のみである。 (ニニにレ引を付したとさ は、以下に記入しないこと)
四前 (四次): 日本国	JAPAN		住所 (固名):	 日本国	JAPAN
この個に記載した著は、次の	すべての指定国	Harrist A. Mich	くすべての指定値	米国のみ	道記脚に記載した指定国

様式PCT/RO/101 (統聚) (1998年7月) ·

一 その他の田箔人又は蹇明者が他の規葉に記載されている。

3	91
J	E4

多マ杉	圏の指定							
規則 4.9(a)0	D規定に基づき次の指定を行う <i>(該当する口にレ印を付すこと; 少</i>	なくとも1つの口にレ引を付すこと)。						
広域特許	<u>.</u>	·						
	MVV マラウイ Malavi, S ID スーダン Sudan, S Z Zimbubwe, 及びハラレプロトコルと特許協力条約の締約国である他							
EA	ニレー ラシア 牛連合午: A M アルメニア Arcenia, A Z アゼルバイジャン Azerbaijan, B Y ベラルーシ Belarus, K C キルギス Kyrgyzstan, K Z カザフスタン Kazakhstan, M D モルドヴァ Republic of Moldova, R U ロシア Russian Federation, ア J グジキスタン Tajikistan, ア M トルクメニスタン Turkmenistan, 及びユーラシア特許条約と特許協力条約の締約国である他の値							
V E P	シュタイン Switzerland and Liechtenstein, C Y キブロス (スペイン Spain, IF I フィンランド Finland, IF R フI IE アイルランド Ireland, I T イタリア Italy, L	a, B E ベルギー Belgium, C I-I and L I スイス及びリヒテンCyprus, D E ドイツ Gercany, D K デンマーク Denoark, E S ランス France, G B 英国 United Kingdom, G R ギリシャ Greece, U ルクセンブルグ Luxembourg, M C モナコ Monaco, N L オラニーデン Sweden, 及びヨーロッパ特許条約と特許協力条約の締約国である他の国						
_ OA	Republic, C G コンゴー Congo, C I コートジボアー G IV ギニア Guinea. M L マリ Mali, M R モーリ	a Faso, B J ベナン Benin, C F 中央アフリカ Central Africanル Câted Ivoire, C IAI カメルーン Cameroon, G A ガボン Gabon,タニア Mauritania, IAI E ニジェール Niger, S IAI セネガル Senegal,コ知的所有権機構のメンバー国と特許協力条約の締約国である他の国 (他の種類						
國內特許	〒(他の種類の保護文は収扱いを求める場合には点線上に記載する)							
	アルバニア Albania	L T リトアニア Lithuania						
	アルメニア Armenia	L U ルクセンブルグ Luxembourg						
	オーストリア Austria	□ L V ラトヴィア Latvia						
	オーストラリア Australia	MD モルドヴァ Republic of Moldova						
	アゼルバイジャン Azerbaijan	MIC マグガスカル Madagascar NIK マケドニア旧ユーゴースラヴィア共和国 The former Yugoslav						
ШВА	ボスニア・ヘルツェゴヴィナ Bosnia and Herzegovina	Republic of Macedonia						
E G	バルバドス Barbados	MN モンゴル Mongolia						
	ブルガリア Bulgeria	MW マラウイ Malavi						
	ブラジル Brazil	M × メキシコ Mexico						
	ベラルーシ Belarus	NO 1-No=- Norway						
	カナダ Canada	□ N Z ニュー・ジーランド New Zealand						
CH	and I」 I スイス及びリヒテンシュタイン	□ P L ポーランド Poland						
	Switzerland and Liechtenstein	□ P T ポルトガル Portugal						
M C M	中国 China	RO N-v=7 Romania						
	キューバ Cuba	RU ロシ7 Russian Federation						
	テニッコ Czech Republic	SD スーダン Sudan						
	ドイツ Germany	S E スウェーデン Sweden						
	デンマーク Denmerk	S G シンガポール Singapore						
	エストニア Estonia	S I スロヴェニア Slovenia						
U E S	スペイン Spain	SK スロヴァキア Slovakia						
	フィンランド Finland	S L シエラ・レオーネ Sierra Leone						
	英国 United Kingdom	T J タジキスタン Tajikistan						
	グルジア Georgia	T M トルクメニスタン Turkmenistan						
	ガーナ Ghana	T R トルコ Turkey T T トリニグッド・トバゴ Trinidad and Tobago T T T T T T T T T T T T T T T T T						
	ガンビア Gambia							
	ギニア・ピサオ Guinea-Bissau クロアテア Croatia	□ ひ A ウクライナ Ukraine □ ひ G ウガンダ Uganda						
	クログテク Croatia ハンガリー Hungary	✓ US 米国 United States of America						
	インドネシア Indonesia							
	イスラニル (srael	□ U Z ウズベキスタン Uzbekistan						
	アイスランド Iceland	☐ V N ヴィニトナム Viet Nam						
		YU =-=-x5747 Yugoslavia						
1	日本 Japan ケーア Kanya							
	ケニア Kenya	□ Z W ジンパブニ Zimbabwe						
	キルギス Kyrgyzstan	以下の口は、この様式の能行後に特許協力条約の締約国となった国を指定(国内は無力を対し、オラングのものである。						
	韓国 Republic of Korea	内特許のために) するためのものである						
	カザフスタン Kezekhsten セント・ルシア Saint Lucia							
	スリ・ランカ Sri Lenka リベリア Liberia							
, —								
	レント Lesotho							

強認の指定の宜言:出願人は、上記の指定に加えて、規則 4.9(b)の規定に基づき、特許協力条約の下で認められる他の全ての国の指定を行う。ただし、この宣言から除く旨の表示を追記機にした国は、指定から除かれる。出願人は、これらの追加される指定が確認を条件としていること、並びに優先目から15月が経過する前にその強器がなされない指定は、この期側の経過時に、出願人によって取り下げられたものとみなされることを宣言する。 (指定の確認は、指定を特定する通知の選出と指定手数得及び確認手数器の結構からなる。この確認は、優先日から15月以内に受理宣行へ提出しなければならない。)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

記録原本の重理の日

THIS PAGE BLANK (USPTO,

3

世界知的所有権機関国 際 事 務 局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 C13K 13/00, C07H 3/02

A1 (11) |

(11) 国際公開番号

WO99/57326

(43) 国際公開日

1999年11月11日(11.11.99)

(21) 国際出願番号

PCT/JP99/02240

(22) 国際出願日

1999年4月26日(26.04.99)

(30) 優先権データ

特願平10/137485

1998年5月1日(01.05.98)]

(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について)

三和興産株式会社

(SANWA KOSAN KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP]

〒634-0834 奈良県橿原市雲梯町1番地 Nara, (JP)

(72) 発明者;および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ)

檜作 進(HIZUKURI, Susumu)[JP/JP]

〒892-0811 鹿児島県鹿児島市玉里団地二丁目28-6

Kagoshima, (JP)

安部淳一(ABE, Jun'ichi)[JP/JP]

〒891-0145 鹿児島県鹿児島市錦江台一丁目24-22

Kagoshima, (JP)

大崎繁満(OHSAKI, Shigemitsu)[JP/JP]

〒634-0008 奈良県橿原市十市町1140-36 Nara, (JP)

末武周一(SUETAKE, Shuichi)[JP/JP]

〒635-0831 奈良県北葛城郡広陵町馬見北3丁目2-15 Nara, (JP)

柴沼 清(SHIBANUMA, Kiyoshi)[JP/JP]

〒634-0834 奈良県橿原市雲梯町594 Nara, (JP)

(74) 代理人

弁理士 安達光雄, 外(ADATI, Mituo et al.)

〒550-0001 大阪府大阪市西区土佐堀1丁目6番20号

新栄ビル6階 Osaka, (JP)

(81) 指定国 CA, CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)

添付公開書類

国際調査報告書

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING L-ARABINOSE BY ACID HYDROLYSIS METHOD

(54)発明の名称 酸加水分解法によるL-アラビノースの製造方法

(57) Abstract

A process for producing L-arabinose, characterized by contacting vegetable fibers with an acid to hydrolyze the fibers with the acid under such conditions that the L-arabinose ingredients contained in the vegetable fibers are selectively yielded.

植物繊維を酸類と接触させ、植物繊維に含まれるL-アラビノース成分を選択的に生成させる条件下で酸加水分解を行うことを特徴とするL-アラビノースの製造方法。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

アラブ首長国連邦 アルバニア アルメニア オーストリア オーストラリア アゼルバイジャン ボズニア・ヘルツェゴビナ バルバドス ベルギー ドエス ファガ ド ミスペィラス ファガ ア ファガ ア DM EE FR ロススシャンスススシャン・マグェがアグレーウンロロエネン・マンロロエネンスススシャン・マンスススシャン・マンスススシャン・マンスススシャン・マンススシャン・マンスシャン KLLLLLLL MMMGK AL AM AU SD SE SG SI ZABEFG JRY AFGH I MNRUYNE .GGGGGGGGGHHII ズ国 グレナダ グルジア ボバベブブベブベカ中コスコカ中コキキチドデバルルルナララナ央ンイーメ国スュブェイン・ドーナリ ルー フー ジー ・バスコ ー・ス カ ア カ ア カ ア カ ア カ ア カ ア ソ トルッ スーヘッ・ トルコ トリニダッド・トバゴ ウクライナ ウガンダ MNRWXELOZLTO NNNPPR TTAUUS UUS VYUA VYZ Z LNSTPE リルス 米国 ベキスタン ヴィーゴースラビ 中アフリカ 南アフバブエ ポルトガル

明 細 書

酸加水分解法によるLーアラビノースの製造方法

発明の属する技術分野

本発明は各種製粉工場や澱粉工場などの製造工程において副産物として産出される植物由来の繊維分から生理機能的に非常に有用なL-アラビノースを効率よく安価に製造する方法に関するものである。

従来の技術

各種製粉工場や澱粉工場などの製造工程において、副産物として産出される植物由来の繊維分の一部は、キシロースや食物繊維の材料として使用されているが、大部分は家畜や家禽類の飼料や燃料として使用されているか、又は産業廃棄物化しているため、その有効利用の開発が望まれている。

一方、これらの繊維分はDーグルコースを構成糖とするセルロースやLーアラビノース、Dーキシロース、Lーフコース、Dーガラクトース、Dーマンノース、Lーラムノース、Dーガラクツロン酸、Dーグルクロン酸を構成糖とし、その他フェラル酸などを含むへミセルロースやペクチン質などの多糖類やフェニールプロパンのポリマーであるリグニン等から構成されている。その中で穀物由来の繊維分には、ヘミセルロース成分としてアラビノースとキシロースを構成糖とするアラビノキシランが多いことが報告されている(Handbook of Dietery Fiber, Marcel Dekker, INC., 1987)。

また、Lーアラビノースに関しては生理機能面での有用性が報告されており、 市場にLーアラビノースが安価に大量に供給可能であれば、人類の快適な食生活 、健康維持、更には高血糖などに起因する糖尿病などの予防食としての期待が望 まれる。しかし、残念ながら未だに食品及び医薬品として商品化されていない。

生理機能の有用例として、「特開平6-65080」においては α -グルコシダーゼ阻害効果による過血糖付随疾患の予防、治療剤、及び保健食としての有用性が開示され、「特開平7-242551」においては体脂肪蓄積抑制剤としての有用性等が開示されている。このように食品として摂取可能で更に生理機能の有用性も期待される。

繊維分の有効利用としては、例えば「特開平9-299093」では、ビートパルプ中のビートアラビナンを酵素で加水分解して、アラビノースを製造する方法が開示されている。ビートパルプ乾物重量当たりアラビノース含量は12~13%であるのに対し、実施例1ではビートパルプ中より水酸化カルシウムで90~100℃で12時間加熱し、総アラビナンを抽出しているが、ビートパルプ3.7Kgを使用して総アラビナン55gを得ており、ビートパルプから総アラビナンの抽出率は1.49%と計算される。また、アラビナンの分解例1では総アラビナン(アラビノース純度72%)を酵素で加水分解し、総アラビノースの83.3%が遊離生成しているが、ビートパルプから遊離生成して得られたアラビノースの収率は0.89%(1.49×0.72×0.833)と計算される。これはビートパルプ中のアラビノース含量の僅か7.4~6.8%に相当するにすぎない。

これより明白な様に、酵素法によるアラビノースの製造法は、原料に対するアラビノースの収率が非常に低いことから、低コスト、大量生産を目的とする商業的製造法としては現実的ではない。

また、「特開平1-312997」では、加水分解によってとうもろこし粒外皮から選択された単糖を製造するためのコンビネーション方法が開示されているが、その内容はとうもろこし粒の外皮に含有されるへミセルロース成分を強酸で酸加水分解し、更に/又はセルロース成分を酵素で加水分解することによって、DーキシロースとLーアラビノース、及びDーグルコースの混合液、及び/又はDーグルコース液の単糖類を製造するための組み合わせ方法に関するものである。即ち、基本的にはDーグルコース成分のヘキソース区分の二区分間について選択的に加水分解する方法を提供するものであり、商業的にLーアラビノースを製造する目的では、ペントース区分の単糖類混合物中のLーアラビノース含量が低すぎて、例えば実施例1、温度85℃での酸加水分解生成水解物重量%で、Dーグルコース24.9、Dーキシロース13.6、Lーアラビノース9.0であり、これより単糖類中のLーアラビノース含量は18.9%と計算されるよう

に低く、実用的ではないという欠点を有していた。

発明が解決しようとする課題

従って、従来の方法は植物繊維中のLーアラビノースを単糖類として純度良く、特異的に遊離生成させる目的では酵素法が有利であるが、欠点として収率が非常に低く、生産性の点で実用的ではない。一方、収率を重視すれば強酸での酸加水分解法が有利であるが、酸加水分解では特異性がなく、必要であるLーアラビノース以外に不要な単糖類まで加水分解されて遊離生成してくるために、結果的にLーアラビノースの純度が極端に低下してLーアラビノースの製造を困難にする欠点を有していた。

本発明は、かかる従来技術の欠点を解消するために創案されたものであり、その課題はL-アラビノースを構成糖の一部に含有する植物繊維から、L-アラビノースを特異的に、高純度で、しかも効率よく高収率で、更に二次分解反応が生じ難い非常に温和な条件下で酸加水分解することによって、副産物から生理機能的に優れており、又食品として安全なL-アラビノースを製造するための方法を提供しようとするものである。

課題を解決するための手段

本発明者らは、Lーアラビノースは植物繊維中ではフラノース型で、主として非還元性末端に存在し(例えばL. Saulnier et al., Carbohydrate Polyme rs, 26, (1995)279-287)、容易に酸分解で遊離する可能性に着目し、Lーアラビノースを構成糖の一部に含有する植物繊維から、一般的に行われる予めアルカリなどでアラビナン、アラビノキシランなどのへミセルロース画分を抽出することを省略し、Lーアラビノースを特異的に、高純度で更に高収率で遊離生成させる酸加水分解方法について鋭意研究した結果、酸加水分解条件及び酸加水分解終了時期を特定することで、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

即ち、本発明は植物繊維を酸類と接触させ、植物繊維に含まれるL-アラビノース成分を選択的に生成させる条件下で酸加水分解を行うことを特徴とする機能的に有用なL-アラビノースの製造方法である。

本発明の好ましい態様では、前記植物繊維として、構成糖の一部に少なくとも L-アラビノースを植物繊維乾物基準で10%以上含有する物であり、具体的に はコンスターチ製造時の副産物であるトウモロコシ粒外皮、トウモロコシ穂軸、 小麦ふすま、大麦ふすま、えん麦ふすま、らい麦ふすま、米糠、脱脂米糠、てん さい繊維又はリンゴ繊維等である。

また、本発明の好ましい酸加水分解条件としては、使用する酸の濃度が0.01規定 ~ 0.50 規定、好ましくは0.01規定 ~ 0.15 規定であり、被加水分解物(植物繊維)の濃度が3%(w/w) $\sim 20\%$ (w/w)であり、酸加水分解時の温度が $80\%\sim 150\%$ 、好ましくは $96\%\sim 145\%$ である。

また、本発明の好ましい態様では、酸加水分解中に分解溶出される糖類の合計量が被分解物の乾物基準で30%以上になり、酸加水分解された単糖類の合計量に占めるL-アラビノースの割合が50%以上になる条件下で酸加水分解を行う

さらに、本発明の好ましい態様では、酸加水分解液からL-アラビノース高含 有液、キシロオリゴ糖又はガラクトオリゴ糖、及び不溶性残渣の区分に分割する

さらに前述の製造方法で得られたL-アラビノース含有液を水素添加することにより、L-アラビトール含有糖アルコール溶液を製造できる。

図面の簡単な説明

図1はBio-Gel P2での酸加水分解DSHCP のゲル濾過を示したものである。

発明の実施の形態

以下に本発明について詳細に説明する。

本発明に使用される植物繊維はLーアラビノースを構成糖の一部として、乾物 基準で少なくとも10%(w/w)以上含有されるものであれば何でも良く、各 種の製粉工程、澱粉製造工程、砂糖や油脂やエキスなどの抽出工程などで副産物 として産出される繊維の粗製物及び/又は精製物(粗製物中の澱粉、蛋白、脂質 色素などの一部又は全部を除去したもの)、例えばトウモロコシ粒外皮、トウモ ロコシ穂軸、小麦ふすま、大麦ふすま、えん麦ふすま、らい麦ふすまなど各種麦

類のふすま、米糠、脱脂米糠、てんさい繊維、リンゴ繊維等が利用できる。 Lーアラビノース含量が 10% (w/w) 未満のものを使用した場合は、製品収率が非常に低くなり、そのために製造コストも高価になるので好ましくない。

植物繊維中のLーアラビノースはイネ科の植物の細胞壁、特に穀粒の外皮中にへミセルロース成分の一種である多糖類、アラビノキシランとして存在し、代表的な精製トウモロコシ外皮や穂軸中にはアラビノースとして約23%含まれている(Handbook of Dietary Fiber, Mark L. Dreher, Marcel Dekker. Inc., 1987; Luc Saulnier, et al., Carbohydrate Polymers, 26, (1995)279-287)。てんさい繊維中にはヘミセルロース成分の一種である多糖類、アラビノガラクタンとして存在し、てんさい繊維中のLーアラビノース含量は~21%と報告されている(V. Micard et al., Carbohydrate Polymers, 32, (1997)283-292)。またリンゴ果汁の搾り粕の高分子のペクチン画分に55%のアラビノースが存在することも報告されている(Henk A. Schols et al., Carbohydrate Research, 206(1990)117-129)。従って、使用する植物繊維はできるだけLーアラビノース含量が高いものを用いることが好ましい。更に、必要に応じて副産物中に混入してくる植物繊維以外の物質、例えば澱粉、蛋白質、脂質、色素等の一部又は全部を除去したものを使用しても構わない。又、植物繊維の形状は細片状であっても粉砕された粉末状であっても使用できるが、粉末状の物を使用することが望ましい。

次に本発明で使用する酸の種類は、鉱酸である硫酸、塩酸、硝酸、リン酸、亜硫酸等や有機酸であるシュウ酸、クエン酸、酢酸、ギ酸等酸加水分解溶液のpH を低下できる酸類であれば限定されないが、酸加水分解後の塩基による中和で酸と難溶性の塩を作るような物、例えば水酸化バリウムによる中和で硫酸バリウムを作る硫酸や、水酸化カルシウムや酸化カルシウムによる中和でシュウ酸カルシウムを作るシュウ酸等が酸加水分解液のイオン交換樹脂での精製負荷を考慮した場合は好ましい。

次に本発明の酸加水分解手順としては、まず酸を水又は温水に溶解させる。溶解させる酸濃度は規定濃度で0.01規定~0.50規定の範囲、好ましくは0.01規定~0.15規定に調節する。

本発明で使用する酸の濃度は、植物繊維からL-アラビノースを高純度、高収率で遊離生成させる上で極めて重要である。

酸濃度が0.50規定より高い場合は、L-Pラビノースだけでなく、随伴して他の糖、例えばD-キシロースやD-ガラクトース、D-グルコースなどが遊離生成し、L-Pラビノースに対する酸加水分解性の特異性が失われるのみならず、一旦遊離生成したL-Pラビノースが更に分解され、L-Pラビノースの含量を低下させる原因となる。通常、 Λ ミセルロースを酸加水分解される酸の濃度は、例えば「特開平1-312997」の実施例1で見られるように硫酸で7%(規定濃度1.5規定相当)であり、本発明では通常の酸濃度の $1/150\sim1/3$ 、好ましくは $1/150\sim1/10$ という低濃度で特異的に酸加水分解を行うことに特徴がある。

又、酸濃度が 0.01 規定より低い場合は、所望の酸加水分解に要する時間が 長時間を要し、商業的に好ましくない。

次に、調整された濃度の酸水溶液にL-Pラビノース成分を10%(w/w)以上含有した植物繊維を固形分濃度で3%(w/w)~20%(w/w)になるように添加し、充分に懸濁させた後、この懸濁液を加熱昇温し、液温80%~150%、好ましくは96%~145%の一定の温度に保持した状態で酸加水分解を行う。

固形分濃度が3%(w/w)未満の場合は、酸加水分解液の濃度が低く、後の工程の濃縮等で多大のエネルギーを必要とするため好ましくない。又、固形分濃度が20%(w/w)を越える場合は、酸加水分解終了後の流動性がなくなり、濾過操作等で取り扱いが困難になるため好ましくない。

加熱昇温の方法は直接加熱方式(例えば直接蒸気吹込式のインラインヒーター)や、間接加熱方式等で加熱昇温可能であれば特に限定されない。又、酸加水分解容器は耐酸性、耐熱性、及び/又は耐圧性で開放式又は密閉式容器であればいずれも使用できるが、好ましくは懸濁液を攪拌できる構造のものを用いる。反応温度は反応速度に大きく影響する因子である。基本的に、酸加水分解反応の速度は温度に依存するので、例えば一般的に反応温度が10℃上昇すると、反応速度

は約2倍に促進されるように、酸加水分解に要する時間は低温域では長くなり、 高温域になるほど時間は短縮される。酸加水分解温度が80℃未満の場合は反応 時間が長くなり過ぎ、効率が悪くなり、150℃を越える場合は遊離生成した糖 の分解反応が顕著になり、酸加水分解終了液の着色が増大することによる脱色、 及び/又はイオン交換樹脂での精製負荷の増加等の経済的理由で好ましくない。

次に、酸加水分解反応時間は、植物繊維に対する反応液中の遊離溶出される糖類の合計量の乾物基準での割合(以後「可溶化率」という)が30%以上で、更に反応液中の単糖類の合計量に対するLーアラビノースの乾物基準での割合(以後「Lーアラビノースの占有率」という)が50%以上になる条件の範囲内で任意に行うことができる。「可溶化率」が30%未満の場合は「Lーアラビノースの占有率」が50%未満の場合は生産収率が低下し、「Lーアラビノースの占有率」が50%未満の場合は生産収率は増大するが、高純度のアラビノースの回収が困難になるので好ましくない。酸類の濃度や加水分解温度にもよるが、反応は通常10分から6時間で終了し得る。

次に、酸加水分解によって得られた溶液は、常法によりそのまま又は中和剤としての塩基類の必要量を添加混合することで溶液のpHを中和した後、公知の分離方法、例えば硅藻土濾過、遠心分離、膜濾過、フィルタープレス等の方法によって分解残査を除き、清澄化される。

中和剤としての塩基類は、前述した如く、酸と難溶性の塩を形成する物を使用 することが好ましいが、中和できる物であれば特に限定されない。

p Hは溶液中に混在する蛋白質由来の溶出物を不溶化するために、それの等電点付近で止めることも可能であり、特に限定されない。

又、中和液の濾過に先立って、難溶性の塩及び不溶化物を充分析出させる目的で中和液を冷却する、及び/又は一定期間保存した後に濾過する方法をとっても 構わない。

更に、必要であれば、清澄化された糖液は公知の方法、例えば骨炭や活性炭等による脱色精製及び/又は透析、イオン交換膜やイオン交換樹脂等による精製を行うことで「L-アラビノース占有率」50%以上の単糖類成分と有用なキシロ

オリゴ糖又はガラクトオリゴ糖の両成分を含んだ液を得ることができる。

このようにして得られた有用糖類を大量に含む溶液は、公知の分離法(膜分離、ゲル濾過、活性炭クロマト分離等)を用いて、容易にLーアラビノース高含有液区分と機能性キシロオリゴ糖又はガラクトオリゴ糖区分の両区分に分離することができる。

又、公知の方法を用いてL-アラビノースを水素添加することで、L-アラビトールを含有する糖アルコールを得ることができる。更に、分離されたL-アラビノース高含有液を水素添加することで、L-アラビトール高含有液を得ることもできる。

実施例

以下、本発明を実施例等により説明するが、本発明の技術的範囲が当該実施例により限定されるものではない。又、詳細な実施データを得るために使用した植物繊維は、湿式澱粉製造工程で得られた繊維を酵素によって澱粉を完全に除去したトウモロコシの外皮を用いた。又、トウモロコシの外皮中の総アラビノース含量等の成分組成や、ヘミセルロース中のアラビノキシランの構造は、Luc Saulnier et al. の報文(Carbohydrate Polymers, 26(1995), 279-287)を参考にした。尚、糖含量はフェノール硫酸法、糖組成はHPLC法、還元糖はソモジー・ネルソン法を用いて測定し、LーアラビノースとDーキシロースの加水分解率は、それぞれ外皮中の総アラビノース含量に対して遊離生成した、Lーアラビノースの割合又は総キシロース含量に対して遊離生成したDーキシロースの割合で示した。

実施例 1

15ml容のスクリュキャップ付きのバイアル瓶に、トウモロコシ外皮を乾燥重量で1.0g加え、0.05規定~0.50規定の硫酸溶液10mlを加え、密栓して沸騰水中で1時間酸加水分解させた。酸加水分解溶液に硫酸を中和するのに必要な水酸化バリウムを加え、冷蔵庫内で振とうさせた。これを25mlに定容し、遠心分離器を用いて酸加水分解されなかったトウモロコシ外皮と硫酸バリウムを取り除くと、有用糖類を含む溶液が得られた。これらの溶液について可溶化率、糖含量、加水分解率、L-アラビノースの占有率を測定した結果を表1

に示す。表1 ではトウモロコシ外皮から生産された有用糖類をトウモロコシ外皮 に対する生成率で示している。

表1 硫酸を用いたトウモロコシ外皮からの機能性オリゴ糖や機能性単糖の生産における硫酸濃度の影響

硫酸濃度	可溶化率	L-アラヒ゛ノース	D-キシロース	キシロオリコ、糖	加水分解率(%)		L-アラビノースの
(規定)	(%)	(%)	(%)	(%)	L-アラヒ*ノース	D-キシロース	占有率(%)
0.05	13.0	5.0	0.4	7.6	22	1	93
0.10	28.4	10.8	2.1	15.5	47	6	84
0.15	35.2	11.7	4.6	18.9	51	13	71
0.50	44.7	14.1	20.0	10.6	62	58	38

実施例 2

15ml容のスクリュキャップ付きのバイアル瓶に、トウモロコシ外皮を乾燥重量で1.0g加え、0.01規定~0.50規定の塩酸溶液10mlを加え、密栓して沸騰水中で1時間酸加水分解させた。酸加水分解溶液に塩酸を中和するのに必要な水酸化ナトリウムを加え、冷蔵庫内で振とうさせた。これを25mlに定容し、遠心分離器を用いて酸加水分解されなかったトウモロコシ外皮を取り除くと、有用糖類を含む溶液が得られた。これらの溶液について可溶化率、糖含量、加水分解率、Lーアラビノースの占有率を測定した結果を表2に示す。表2ではトウモロコシ外皮から生産された有用糖類をトウモロコシ外皮に対する生成率で示している。

表 2 塩酸を用いたトウモロコシ外皮からの機能性オリゴ糖や機能性単糖の生産における塩酸濃度の影響

塩酸濃度	可溶化率	L-アラヒ゛ノース	D-キシロース	キシロオリコ、糖	加水分解率(%)		L-アラヒ・ノースの
(規定)	(%)	(%)	(%)	(%)	L-アラヒ*ノース	D-キシロース	占有率(%)
0.01	2.9	0.4	0.1	2.4	2	0	88
0.05	41.3	9.8	3.3	28.2	43	10	75
0.10	57.1	11.7	11.3	34.1	51	33	50
0.50	53.5	13.9	30.9	1.9	61	90	27

実施例 3

15ml容のスクリュキャップ付きのバイアル瓶に、トウモロコシ外皮を乾燥重量で1.0g加え、0.05規定~2.00規定のシュウ酸溶液10mlを加え、密栓して沸騰水中で1時間酸加水分解させた。酸加水分解溶液にシュウ酸を中和するのに必要な酸化カルシウムを加え、冷蔵庫内で振とうさせた。これを25mlに定容し、遠心分離器を用いて酸加水分解されなかったトウモロコシ外皮とシュウ酸カルシウムを取り除くと、有用糖類を含む溶液が得られた。これらの溶液について可溶化率、糖含量、加水分解率、Lーアラビノースの占有率を測定した結果を表3に示す。表3ではトウモロコシ外皮から生産された有用糖類をトウモロコシ外皮に対する生成率で示している。又、図1に濃度0.20規定のシュウ酸を用いて、100℃で1時間反応させたものについてのP2によるBio-Ge1でのゲル濾過の結果を示している。

表3 シュウ酸を用いたトウモロコシ外皮からの機能性オリゴ糖や機能性単糖の 生産におけるシュウ酸濃度の影響

シュウ酸濃度	可溶化率	L-アラヒ*ノース	D-キシロース	キシロオリコ、糖	加水分解	字率(%)	L-アラピノースの
(規定)	(%)	(%)	(%)	(%)	L-アラヒ*ノース	D-キシロース	占有率(%)
0.05	12.1	2.9	0.3	8.9	13	1	91
0.10	28.0	8.6	1.2	18.2	38	3	88
0.20	47.9	12.7	3.3	31.7	56	10	78
0.50	62.8	13.2	7.0	42.1	58	20	64
1.00	62.9	15.3	12.3	34.3	67	36	53
2.00	39.9	16.8	21.6	0.0	74	63	42

実施例 4

15ml容のスクリュキャップ付きのバイアル瓶に、トウモロコシ外皮を乾燥重量で1.0g加え、0.1規定の硫酸溶液10mlを加え、密栓して沸騰水中で0.5~6.0時間酸加水分解させた。酸加水分解溶液に硫酸を中和するのに必要な水酸化バリウムを加え、冷蔵庫内で振とうさせた。これを25mlに定容し、遠心分離器を用いて酸加水分解されなかったトウモロコシ外皮を取り除くと有用糖類を含む溶液が得られた。これらの溶液について可溶化率、糖含量、加水分解率、Lーアラビノースの占有率を測定した結果を表4に示す。表4ではトウモロコシ外皮から生産された有用糖類をトウモロコシ外皮に対する生成率で示している。

表 4 0.1 規定の硫酸を用いたトウモロコシ外皮からの機能性オリゴ糖や機能性単 糖の生産における酸加水分解時間の影響

酸加水分解時間	可溶化率	L-アラヒ*ノース	D-キシロース	キシロオリコ・糖	加水分解	孝本(%)	L-アラヒ*ノースの
(時間)	(%)	(%)	(%)	(%)	L-アラヒ* ノース	D-キシロース	占有率(%)
0.5	30.7	7.9	1.5	21.3	35	4	84
1.0	30.7	10.8	3.1	16.8	47	9	69
2.0	60.9	11.8	8.4	40.7	52	24	58
3.0	60.4	12.3	11.9	36.2	54	35	50
6.0	62.7	12.5	19.4	30.8	55	57	38

実施例 5

15ml容のスクリュキャップ付きのバイアル瓶に、トウモロコシ外皮を乾燥重量で1.0g加え、0.05規定の塩酸溶液10mlを加え、密栓して沸騰水中で0.5~6.0時間酸加水分解させた。酸加水分解溶液に塩酸を中和するのに必要な水酸化ナトリウムを加え、冷蔵庫内で振とうさせた。これを25mlに定容し、遠心分離器を用いて酸加水分解されなかったトウモロコシ外皮を取り除くと、有用糖類を含む溶液が得られた。これらの溶液について可溶化率、糖含量、加水分解率、Lーアラビノースの占有率を測定した結果を表5に示す。表5ではトウモロコシ外皮から生産された有用糖類をトウモロコシ外皮に対する生成率で示している。

表 5 0.05 規定の塩酸を用いたトウモロコシ外皮からの機能性オリゴ糖や機能性 単糖の生産における酸加水分解時間の影響

酸加水分解時間	可溶化率	L-アラヒ* ノース	D-キシロース	キシロオリゴ糖	加水分解	译率(%)	L-アラピノースの
(時間)	(%)	(%)	(%)	(%)	L-アラヒ*ノース	D-キシロース	占有率(%)
0.5	30.8	6.3	2.1	22.4	28	6	75
1.0	40.9	7.1	3.3	30.5	31	10	69
2.0	62.4	10.5	8.0	43.2	46	23	55
3.0	62.4	11.0	10.6	39.8	48	31	49
6.0	60.8	9.7	14.6	35.0	43	43	38

実施例 6

15ml容のスクリュキャップ付きのバイアル瓶に、トウモロコシ外皮を乾燥重量で1.0g加え、0.1規定のシュウ酸溶液10mlを加え、密栓して沸騰水中で0.5~6.0時間酸加水分解させた。酸加水分解溶液にシュウ酸を中和するのに必要な酸化カルシウムを加え、冷蔵庫内で振とうさせた。これを25mlに定容し、遠心分離器を用いて酸加水分解されなかったトウモロコシ外皮を取り除くと、有用糖類を含む溶液が得られた。これらの溶液について可溶化率、糖含量、加水分解率、Lーアラビノースの占有率を測定した結果を表6に示す。表6ではトウモロコシ外皮から生産された有用糖類をトウモロコシ外皮に対する生成率で示している。

表 6 0.1 規定のシュウ酸を用いたトウモロコシ外皮からの機能性オリゴ糖や機能 性単糖の生産におけるシュウ酸濃度の影響

酸加水分解持間	可溶化率	L-アラヒ [®] ノース	D-キシロース	キシロオリコで糖	加水分解	译率(%)	L-アラヒ*ノースの
(時間)	(%)	(%)	(%)	(%)	L-アラヒ*ノース	D-キシロース	占有率(%)
0.5	21.6	5.4	0.6	15.6	24	2	90
1.0	27.8	7.8	1.1	18.9	34	3	88
2.0	44.8	11.3	3.1	30.4	50	9	78
3.0	56.8	12.2	5.7	38.9	54	17	68
6.0	51.3	12.2	5.9	33.2	54	17	68

実施例 7

攪拌式ジャケット付密閉耐圧容器(φ210mm, H175mm)にトウモロコシ外皮を乾燥重量で500g加え、0.022規定のシュウ酸溶液4500gを加え、攪拌密閉して蒸気(蒸気圧4.0Kg/cm²)を用いて、直接及び間接加熱併用で液温130℃に昇温し、その後間接加熱のみで130℃に維持し、酸加水分解を行った。途中、一定時間毎に冷却器付耐圧容器(容量100ml)を用いて反応液のフラッシングによる濃度上昇を防止し、サンプリングを行い、反応終了液100gに対し水酸化カルシウムを加え中和した。中和液に水を加えて全量200gに調製後、遠心分離器を用いて酸加水分解されなかった外皮とシュウ酸カルシウムを取り除くと、有用糖類を含む溶液が得られた。これらの溶液について可溶化率、糖含量、加水分解率、Lーアラビノースの占有率を測定した結果を表7に示す。尚、生蒸気で直接加熱することによる水分混入量は反応前の液重量に対する全反応終了液の重量増加分を適用した。表7ではトウモロコシ外皮から生産された有用糖類をトウモロコシ外皮に対する生成率で示している。

表 7 0.022 規定のシュウ酸を用いたトウモロコシ外皮からの機能性オリゴ糖や機能性単糖の生産における酸加水分解時間の影響

酸加水分解時間	可溶化率	L-アラヒ*ノース	D-キシロース	キシロオリコで糖	加水分解	了率(%)	L-アラピノースの
(分)	(%)	(%)	(%)	(%)	L-アラヒ*ノース	D-キシロース	占有率(%)
15	28.4	5.0	0.7	22.7	22	2	88
30	33.7	8.1	1.1	24.5	36	3	88
60	42.3	11.9	1.8	28.6	52	5	86
90	48.1	14.2	2.7	31.2	62	8	84
120	52.9	15.9	. 3,4	33.6	70	10	82
150	54.8	16.6	4.0	34.2	. 73	12	81
. 180	56.8	16.0	4.4	36.4	70	13	79

発明の効果

本発明により、各種製粉工場や澱粉工場などの製造工程で副産物として産出されるLーアラビノースを含有する植物繊維から、従来考えられなかった非常に温和な酸加水分解条件を用いることにより、生理機能面で非常に有用なLーアラビノースやオリゴ糖の有用糖類を特異的に高純度で、しかも大量に生産できる商業的な製造方法が提供される。

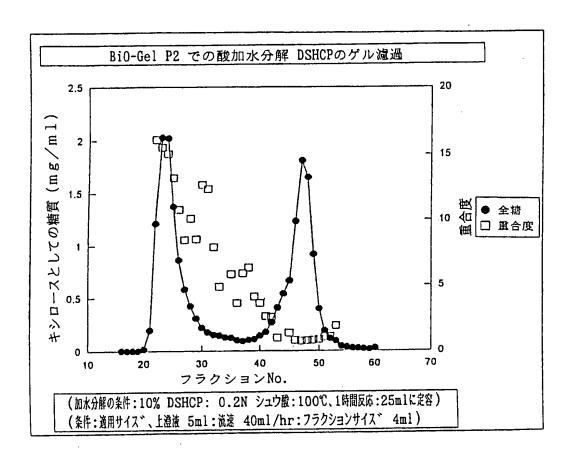
請求の範囲

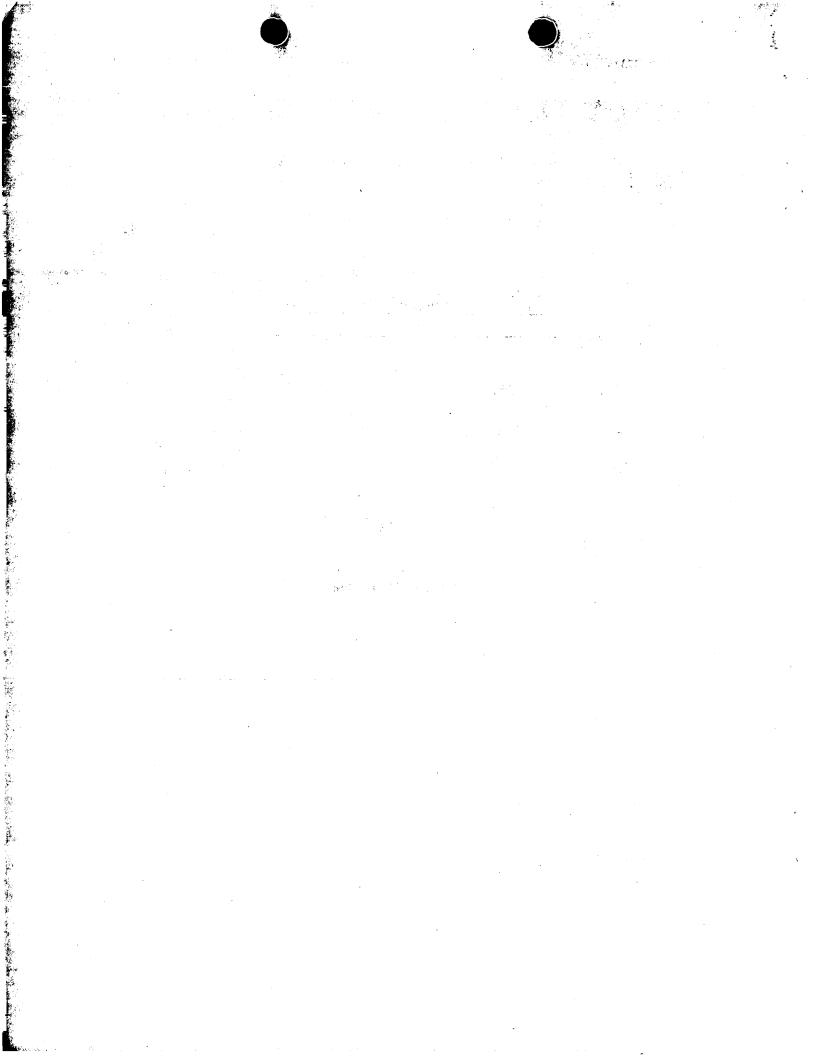
- 1. 植物繊維を酸類と接触させ、植物繊維に含まれるL-アラビノース成分を 選択的に生成させる条件下で酸加水分解を行うことを特徴とするL-アラビノー スの製造方法。
- 2. 植物繊維として、構成糖の一部に少なくともL-アラビノースを植物繊維 乾物基準で10%以上含有する物を使用することを特徴とする請求の範囲1記載 のL-アラビノースの製造方法。
- 3. 植物繊維として、コーンスターチ製造時の副産物であるトウモロコシ粒外皮、トウモロコシ穂軸、小麦ふすま、大麦ふすま、えん麦ふすま、らい麦ふすま、米糠、脱脂米糠、てんさい繊維又はリンゴ繊維を使用することを特徴とする請求の範囲1記載のL-アラビノースの製造方法。
- 4. 酸の濃度が0.01規定 ~ 0.50 規定の範囲である条件下で酸加水分解を行うことを特徴とする請求の範囲 $1\sim 3$ のいずれか記載のL-rラビノースの製造方法。
- 5. 植物繊維の固形分濃度が 3% (w/w) $\sim 20\%$ (w/w) の範囲である条件下で酸加水分解を行うことを特徴とする請求の範囲 $1\sim 4$ のいずれか記載の $1\sim 1$ の製造方法。
- 6. 温度が80℃~150℃である条件下で酸加水分解を行うことを特徴とする請求の範囲1~5のいずれか記載のL-アラビノースの製造方法。
- 7. 酸加水分解溶液中に分解溶出される糖類の合計量が被分解物の乾物基準で30%以上になり、酸加水分解された単糖類の合計量に占めるL-アラビノースの割合が50%以上になる条件下で酸加水分解を行うことを特徴とする請求の範囲1~6のいずれか記載のL-アラビノースの製造方法。
- 8. 酸加水分解液からL-アラビノース高含有液、キシロオリゴ糖又はガラクトオリゴ糖、及び不溶性残渣の区分に分割することを特徴とする請求の範囲1~7のいずれか記載のL-アラビノースの製造方法。
- 9. 請求の範囲 1 ~ 8 のいずれか記載の製造方法で得られた L アラビノース 含有液を水素添加する工程を含むことを特徴とする L - アラビトール含有糖アル

コール溶液の製造方法。

•			,		
		·			
•					

図 1





INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP99/02240

A. CLASS Int.	IFICATION OF SUBJECT MATTER C1 C13K13/00, C07H3/02					
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC						
B. FIELDS	SEARCHED					
Int.	ocumentation searched (classification system followed b Cl Cl 3K13/00, C07H3/02					
	ion searched other than minimum documentation to the					
Electronic d	ata base consulted during the international search (name	e of data base and, where practicable, se	arch terms used)			
C. DOCU	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Category*	Citation of document, with indication, where app	ropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.			
Y	JP, 1-312997, A (UOP Inc.), 18 December, 1989 (18. 12. 89 Claims & US, 4752579, A &	P), EP, 344371, A1	1-3, 5-9			
Y	JP, 59-159791, A (Union Carb 10 September, 1984 (10. 09. 8 Claims 8, 9 & US, 4516566, 1 & EP, 115088, A1	34),	1-3, 5-9			
Y	JP, 58-39695, A (The Noguchi 8 March, 1983 (08. 03. 83), Claims; page 1, lower right ((Family: none)	·	1-3, 5-9			
A	JP, 9-299093, A (Hokkaido To 25 November, 1997 (25. 11. 97 Claims (Family: none)	ogyo K.K.), 7),	. 1-9			
Furth	ter documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.				
**Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date of considered to be of particular relevance "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art document member of the same patent family						
5 Au	actual completion of the international search ugust, 1999 (05. 08. 99)	Date of mailing of the international sea 10 August, 1999 (1	orch report 0.08.99)			
Name and Japa	mailing address of the ISA/ anese Patent Office	Authorized officer				
Facsimile !	No	Telephone No.				

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP99/02240

	分野の分類(国際特許分類(IPC)) 13/00,C07H3/02		
- 7m-4- 4 6- 4 6	C) 107		
B. 調査を行った外	が野 資料(国際特許分類(IPC))		
	13/00, C07H3/02		ļ
	, ,		
]
見よ阴次刺りみの次数	料で調査を行った分野に含まれるもの ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・		
城小队员科从外900员4	中で同国を11つたカ町に日よ40つ 500		
			İ
国際調査で使用したる	電子データベース(データベースの名称、	調査に使用した用語)	
		•	
C. 関連すると認	められる文献		
引用文献の			関連する
カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連すると	きは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
		- 1× / 1/	1 _ 2
$ Y $ $ \underline{J}P$	P, 1-312997,A(ユーオ ッド)18.12月.1989(1	- ロー・インコーホレイ	$ \begin{array}{c c} 1 - 3, \\ 5 - 9 \end{array} $
新田	18. 12A. 1989 (18. 18. 18. 18. 18. 18. 18. 18. 18. 18.	CP. 344371, A1	
Y JF	P, 59-159791, A (ユニ -ション) 10. 9月. 1984	ニオン・カーバイド・コーボ	1-3, 5-9
	-ション) 10. 9月. 1984 5 箇囲第8, 9項&US, 45165	(10.09.84) 特計請从 :66 A&IIS 15913	5-9
1 88	B. A&EP, 115088, A1		
	,, 11ab1, 110000, 111		·
[V] CHU O 4 + 1 = 1	サおなびはそもナンス		紙を参照
X C欄の続きにも	文献が列挙されている。		MA C S MIO
* 引用文献のカテ		の日の後に公表された文献	
1	る文献ではなく、一般的技術水準を示す	「T」国際出願日又は優先日後に公表	
もの	「の出願または特許であるが、国際出願日	て出願と矛盾するものではなく。 論の理解のために引用するもの	、発明の原理又は埋
以後に公表さ		「X」特に関連のある文献であって、	当該文献のみで発明
「L」優先権主張に	: 疑義を提起する文献又は他の文献の発行	の新規性又は進歩性がないと考	
日若しくは他	しの特別な理由を確立するために引用する	「Y」特に関連のある文献であって、	
文献(理由を		上の文献との、当業者にとって よって進歩性がないと考えられ	
	引示、使用、展示等に言及する文献 了で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	「&」同一パテントファミリー文献	シ ひ ♥ Ż
, t] Fallyktrimer H (ii)	1 く、 ル・ストを力・1度マンエンが、この時に こっとの 田崎	-,	
国際調査を完了した	· 目	国際調査報告の発送日	00
	05.08.99	10.0	18.9 9
国際調査機関の名称	に及びなて生	特許庁審査官(権限のある職員) 🤫	4N 7731
	F庁(ISA/JP)	塚中哲雄	
I I	5号100-8915		
東京都千代	は田区霞が関三丁目4番3号	電話番号 03-3581-1101	内線 3488

	国际调查報告	ERINITARY III 13 1 2 2 7 3 3	
C (続き) . 関連すると認められる文献 British ス			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときに	は、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 58-39695, A (財団法人野1983 (08.03.83) 特許請求の第10-14行 (ファミリーなし)	F口研究所)8.3月. 節囲、第1頁右下欄	$\begin{bmatrix} 1-3, \\ 5-9 \end{bmatrix}$
A	JP, 9-299093, A (北海道糖業 1997 (25.11.97), 特許請求 なし)	き株式会社)25.11月 さの範囲(ファミリー	1-9
		·	